

# LC 19 : Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel.

Niveau : L3

- Prérequis :
- cinétique chimique ; calcul des lois de vitesse, ordre de réaction (L1)
  - Mécanisme réactionnel, profil réactionnel (L1)
  - $S_N1$  et  $S_N2$  (L1),  $E_1$  et  $E_2$
  - Théorie de l'état de transition (L3)  
Grandeurs d'activation
  - Modèle de l'oscillateur harmonique, nombre d'onde (L2)
  - Hydrolyse des esters (L2)
  - Effet mésomères et inductif (L2)
  - Chimie des complexes : géométrie, substitution (L3)

Intro péda : → Après un cours sur la théorie de l'état de transition.

→ Les élèves ont déjà vu et étudiés la chimie mécanistique en L1 en se basant sur la cinétique et les ordres partiels

Approche assez limitée, basée sur les exemples  $S_N2$  et  $S_N1$ .

→ On va reprendre des exemples de réactions qu'ils connaissent et essayer de comprendre comment on arrive au mécanisme.

→ Difficulté : on va varier entre point de vue micro et macro

⇒ insister sur chaque exemple

Objectif : comprendre que le modèle des mécanismes doit d'abord être vérifié par l'expérience.

TD : étude d'autres réactions (Clayden)

TP : étude cinétique

Intro: → Vous avez l'habitude de décrire des mécanismes réactionnels.

→ Ils servent à comprendre le fonctionnement microscopique d'une réaction et permettent l'optimisation d'une synthèse ou encore la compréhension des sélectivités

→ Détermination grâce à la cinétique:

exemple déjà étudié: déterminer si une réaction est  $S_N1$  ou  $S_N2$

VOLLHARDT p. 223 → grâce à l'ordre global de réaction.

→ Aujourd'hui, on voit voir que l'étude de  $k$  permet aussi de déduire des mécanismes.

Objectifs: comprendre comment les études cinétiques permettent de déterminer des mécanismes.

## I - Apport de la théorie de l'état de transition.

### A) Etude cinétique d'une réaction de substitution sur un complexe.



⇒ 2 mécanismes possibles: associatif et dissociatif. SHRIVER p. 473

→ On considère que les 2 ont lieu ⇒  $v = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$

→ Etude cinétique ⇒  $k_1 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et  $k_2 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tr: une étude cinétique simple ne permet pas de trancher entre les 2 mécanismes puisqu'il semble que la constante de vitesse soit non nul dans les 2 cas.

### B) Grandeur d'activation

→ Théorie de l'état de transition:  $k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right)$

slide avec diagramme macro.

$$\Rightarrow \ln \frac{kh}{k_B T} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

→ Etude sur plusieurs T ⇒  $\Delta S^\ddagger < 0$  et  $\Delta H^\ddagger > 0$

SHRIVER p. 475

→ associatif: système contraint car création d'une nouvelle liaison ⇒  $\Delta S_A^\ddagger < 0$

Dissociatif: on rompt une liaison  $\Rightarrow \Delta S^\ddagger > 0$

$\rightarrow$  Dans les 2 cas  $\Delta S^\ddagger < 0$  alors pq ordre 1?

$\Rightarrow$  réaction associatif avec le solvant donc dégénérescence d'ordre.

**Tr:** L'étude cinétique en faisant varier la température permet de conclure sur le mécanisme de substitution.

On peut également faire une étude en faisant varier le substrat pour étudier la cinétique relative.

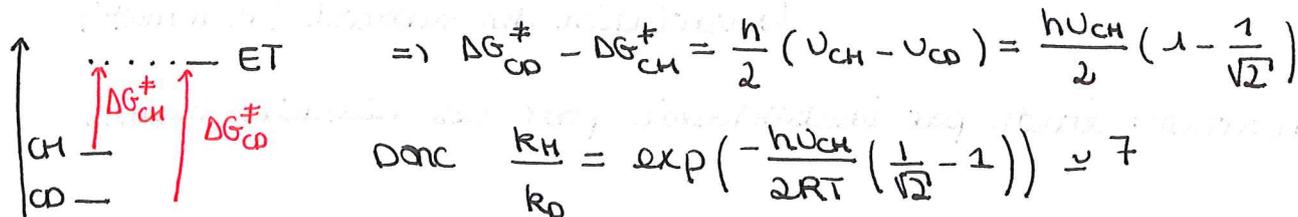
## II. Variation des substrats: étude de cinétique relative.

### A) Effet isotopique

$\rightarrow$  On remplace H par D et on étudie la cinétique dans les 2 cas  
Pq H et D?  $\Rightarrow m(D) = 2m(H)$  donc réel changement.

$$\rightarrow k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{D_0 - \frac{h\nu}{2}}{RT}\right)$$

Hyp: même état de dissociation pour les 2 molécules



CLAYDEN p. 486, SITE MARTIN

$\rightarrow$  Si  $\frac{k_H}{k_D} \approx 7 \Rightarrow$  la liaison CH est rompue dans l'ETD

Si  $\frac{k_H}{k_D} > 1$  mais  $\neq 7 \Rightarrow$  la liaison CH est à proximité

$\rightarrow$  Permet de discriminer une  $E_1$  d'une  $E_2$

**Tr:** la différence de réactivité en un composé deutéré et son analogue protoné permet de déduire le mécanisme d'une réaction. On voit donc que la modification de structure est une clé pour la détermination de mécanisme.

## B) Effet des groupes électro-attracteur ou donneur.

- Relation de Hammett : CLAYDEN p. 1090
- Etude de l'hydrolyse des esters : utilisation de composés aromatiques substitués en ortho et méta et en para (pas de gêne stérique)
- Quantification du caractère attracteur ou donneur :  $\sigma = \log \left( \frac{K_a(m-X-C_6H_4COOH)}{K_a(C_6H_5COOH)} \right)$   
Signification du signe
- constante de réaction de Hammett :  $\log \frac{R_X}{R_H} = \rho(\sigma)$   
Graphes Clayden p. 1093  
↳ pente :  $\rho$
- $\rho > 0 \Rightarrow$  plus d'électrons dans l'état de transition
- $\rho < 0 \Rightarrow$  moins
- Mécanisme pour l'ester.
- Cas d'un graphe non linéaire CLAYDEN p. 1098-1099

Conclusion : → Bilan : cinétique → variation de T (Eyring)  
↳ variation des substrats (Hammett)

→ Ouverture : étude par électrochimie pour les réactions redox.

Biblio : - Vollhardt 6<sup>e</sup> édition

- Schriver 3<sup>e</sup> édition

- Clayden

- site markin.